

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189495

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 3 0 B 29/06
15/20
H 0 1 L 21/208

識別記号
5 0 2

F I
C 3 0 B 29/06
15/20
H 0 1 L 21/208
5 0 2 J
P

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-361217

(22) 出願日 平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 梅野 繁

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

(72) 発明者 浅山 英一

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

(72) 発明者 宝来 正隆

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

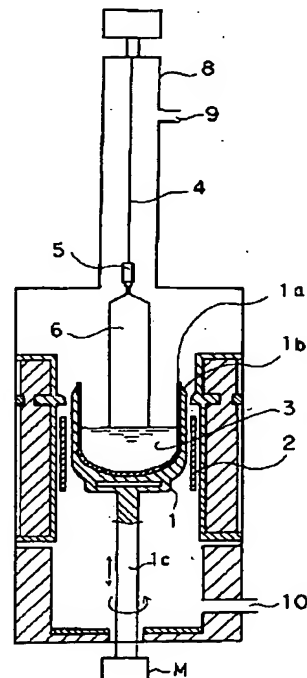
(74) 代理人 弁理士 押田 良久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 チョクラルスキー法により、デバイス特性に優れた高品質のシリコン単結晶の製造方法を提供すること。

【構成】 チョクラルスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、成長した結晶中に $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{16}$ atoms/cm³ となる濃度の水素が添加された不活性ガス雰囲気で行うとともに、単結晶の成長速度 V と、単結晶成長時のシリコン融点から 1300°C までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 G との比 V/G を、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下に設定された条件下において育成されたシリコン単結晶及びその製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行うとともに、単結晶の成長速度 V と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 G との比 V/G を、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下に設定することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記条件下で行うシリコン単結晶の製造方法において、成長結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の濃度となるように、不活性ガス中に水素が添加されることを特徴とする前記請求項1記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】 チョクラスキー法により結晶が育成されるシリコン単結晶であって、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行われるとともに、単結晶の成長速度 V と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 G との比 V/G は、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下の設定条件下で育成されることを特徴とするシリコン単結晶。

【請求項4】 前記設定条件下で育成されるシリコン単結晶において、結晶中の水素濃度が、 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ となる濃度の水素が添加された条件下で育成されることを特徴とする前記請求項3記載のシリコン単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスとして使用されるシリコン単結晶の製造方法に関し、詳しくは、チョクラスキー法（以下、CZ法という）によって育成されるシリコン単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体材料に用いられるシリコン単結晶の製造には、種々の方法があるが、一般にCZ (Czochralski) 法、又は、FZ (Floating Zone) 法が用いられている。

【0003】CZ法は、石英ルツボに充填したシリコン多結晶をヒーターで加熱溶融した後、この融液に種結晶を浸し、これを回転させつつ上方に引き上げることで、単結晶を成長させる方法である。

【0004】また、FZ法は、多結晶シリコンインゴットの一部を高周波で加熱溶融して溶融帯域を作り、この溶融帯域を移動させながら単結晶を成長させる方法である。

【0005】前記CZ法は、大きな直径の結晶の形成が容易であるため、CZ法で製造したシリコン単結晶から切り出したウエハが、高集積度半導体素子基板として用

いられている。

【0006】CZ法によって育成された結晶中には、結晶育成条件によって、リング状の酸誘起積層欠陥（以下、OSF (Oxidation induced Stacking Fault) という）が発生する場合がある。その他に、数種類の微小欠陥（以下、Grown-in欠陥という）が形成される。

【0007】OSFリングの結晶内の発生部位は、単結晶の成長速度 V と、育成される単結晶のシリコン融点～1300℃の引き上げ軸方向の結晶内での温度勾配 G の比 V/G によって決定される。

【0008】比 V/G が、OSFリングが結晶中心部で消滅する臨界値（以下、単に臨界値と記す。）より大きい場合には、空孔が凝集して、0.1 μm 程度の八面体を基本構造とした空洞（ボイド）欠陥が形成される。

【0009】一方、比 V/G が、臨界値より小さい場合は、格子間シリコンが凝集して転位クラスタが形成される。

【0010】一般に半導体素子基板として用いられているウエハは、ボイドが形成される条件で成長させた単結晶から切り出されたウエハである。このボイドは、半導体素子の電気特性の一つである酸化膜耐圧を低下させる。

【0011】結晶中、単位体積あたりのボイド数（欠陥密度）を低減させるために、結晶育成時に、ボイドが形成される温度領域（1100℃前後）で徐冷する方法が行われている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法では、欠陥密度が 10^5 cm^{-3} 程度までしか低減できず、また、欠陥密度は低減されても、欠陥のサイズが粗大化することが明らかにされており、次世代の半導体素子に用いるシリコン単結晶の育成においては、更なる改善が必要とされている。

【0013】ここで、比 V/G が臨界値以下となる条件で育成された単結晶から切り出されたウエハは、ボイドが存在せず、従って、酸化膜耐圧特性が良好となる。しかし、前記ウエハは、転位クラスタが存在するため、pn接合リーク特性を劣化させる。

【0014】そこで、本発明は、ボイドや、転位クラスタ等のGrown-in欠陥を含まず、シリコン単結晶の高品質化、及び、高品質単結晶を得ることの可能なシリコン単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本願第1請求項に記載した発明は、チョクラスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行うとともに、単結晶の成長速度 V と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 G との比 V/G を、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心

で消滅する臨界値以下に設定する構成のシリコン単結晶の製造方法である。

【0016】前述したように、比 V/G を臨界値以下とする条件下で結晶を成長させると、ボイドは発生しない。また、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で結晶の育成を行うと、転位クラスタが発生しない。これは、不活性ガス雰囲気中に含まれる水素ガスがシリコン融液に溶解込み、融液が固化するときに、単結晶中に水素ガスが取り込まれ、あるいは、高温下において、固化した後、直接単結晶に取り込まれる。そして、単結晶中に取り込まれた水素ガスが、格子間シリコン原子の拡散を抑制するため、格子間シリコン原子の凝集が起きず、結果として転位クラスタが発生しないからである。

【0017】このように、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中において、 V/G 値を臨界値以下となるように設定した条件下で、結晶育成を行うと、ボイドや転位クラスタ等のGrown-in欠陥が形成されない高品質単結晶の育成が可能となる。

【0018】本願第2請求項に記載した発明は、前記請求項1記載の条件下で行うシリコン単結晶の製造方法において、成長結晶中の水素が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³の濃度となるように、不活性ガス中に水素が添加される構成のシリコン単結晶の製造方法である。

【0019】減圧下において結晶育成を行うチョクラルスキー法においては、不活性ガス雰囲気中に、5%濃度以上の水素を添加すると、結晶中に巨大な異常欠陥が形成されたり、カーボンヒータが水素と反応して、メタンとなる反応が激しくなり、メタンやカーボン中の不純元素が結晶の汚染原因となる問題を生じたり、ヒータの消耗や、劣化が激しくなる等の問題を生じるおそれがある。

【0020】また、転位クラスタ抑制効果があるのは、シリコン単結晶中の水素濃度が 5×10^{11} atoms/cm³以上であり、前述した巨大な異常欠陥を生じる水素濃度は、 1×10^{15} atoms/cm³以上である。

【0021】従って、本発明においては、結晶中の水素濃度を $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³に設定し、ボイドや転位クラスタ等のGrown-in欠陥が形成されない高品質単結晶の育成を可能としている。

【0022】本願第3請求項に記載した発明は、チョクラルスキー法により結晶が育成されるシリコン単結晶であって、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行われるとともに、単結晶の成長速度 V と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 G との比 V/G は、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下の設定条件下で育成される構成のシリコン単結晶である。

【0023】本願第4請求項に記載した発明は、前記請求項3記載の発明において、前記設定条件下で育成され

るシリコン単結晶は、結晶中の水素濃度が、 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³となる濃度の水素が添加された条件下で育成される構成のシリコン単結晶である。

【0024】このような、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で、比 V/G が臨界値以下になる条件で単結晶を成長させると、ボイド及び転位クラスタ等の欠陥のない高品質なシリコン単結晶を得ることが可能となる。

【0025】また、結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³となるように設定した条件下でシリコン単結晶を成長させることにより、高品質なシリコン単結晶を得ることが可能となる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0027】図1は、本発明の製造方法に用いられる、CZ法を用いた単結晶成長装置の概略構成図である。

【0028】図1に示すように、1は、石英ルツボを示し、このルツボ1は、有底円筒状の石英製の内層保持容器1aと、この内層保持容器1aの外側に嵌合された同じく有底円筒状の黒鉛製の外層保持容器1bとから構成されている。

【0029】このような構成からなるルツボ1は、所定の速度で回転する支持軸1cに支持され、ルツボ1の外側には、ヒータ2が同心円筒状に配設されている。このルツボ1の内部には、前記ヒータ2の加熱によって熔融された原料の熔融液3が充填されており、ルツボ1の中心に引き上げ棒或はワイヤー等からなる引き上げ軸4が配設されている。この引き上げ軸4の先にはシードチャック及び種結晶5を熔融液3の表面に接触させる。

【0030】更に、引き上げ軸4を、支持軸1cによって回転されるルツボ1と反対方向に所定の速度で回転させながら種結晶5を引き上げることによって、種結晶5の先端に熔融液3を凝固させて単結晶6を成長させていく。尚、図中9と10は、雰囲気ガスの供給口と排出口である。

【0031】単結晶の育成に際し、最初に結晶を無転位化するために、シード絞りをを行う。

【0032】その後、単結晶のボディ直径を確保するため、ショルダーを形成し、ボディ直径になったところで肩変えを行い、ボディ直径を一定にして単結晶本体の育成へ移行する。ボディ直径で所定長さの単結晶を育成すると、無転位の状態で単結晶を熔融液から切り離すためのテイル絞りをを行う。

【0033】単結晶の成長速度 V は、単結晶の引き上げ速度である。また、熔融液3の温度を変えることにより、単結晶の直径を一定に保持したまま、成長速度 V を変化させることができる。

【0034】また、温度勾配 G は、一般に引き上げ方向に平行な同一軸上のシリコン融点近傍の1400℃と1300℃での結晶温度を計測し、その値の温度差と当該二点間の間隔との比である温度勾配 G として算出する。

【0035】この温度勾配Gは、炉内の熱的環境を変更することにより、変化させることができる。

【0036】次に、図1に示す結晶成長装置を用いて、シリコン単結晶の育成を行った実施例を示す。

【0037】(実施例1) 本例においては、結晶成長速度Vを0.4mm/min以下とすることにより、V/G値は臨界値以下となる。

【0038】前記結晶成長速度V(0.4mm/min)で、水素を添加せずに単結晶を育成し、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0039】水素無添加条件下において、育成した結晶には、 10^4 cm^{-3} 程度の転位クラスタが検出された。

【0040】また、結晶成長速度Vを0.4mm/min、アルゴン流量40リットル/分、水素流量0.4リットル/分の条件下において、結晶の育成を行い、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0041】前記水素添加条件下において育成した結晶には、転位クラスタは検出されなかった。この水素条件下において育成した結晶中の水素濃度は、 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0042】このように結晶中の水素濃度が所定値となるように、不活性ガス中に水素を添加し、V/G値が臨界値以下となる条件で結晶育成を行うと、成長した結晶は、V/G値が臨界値以下のため、ボイドの発生がなく、転位クラスタの発生も確認されない、高品質なシリコン単結晶を得ることができる。

【0043】次に、前記実施例1と同一の装置を用いて、また、実施例1と同一の温度勾配G値を有する条件下において、結晶育成を行った場合の実施例を示す。

【0044】(実施例2) 本例においては、結晶成長速度Vを1.0mm/minとすることにより、V/G値は、臨界値以上となる。

【0045】前記結晶成長速度V(0.4mm/min)で、水素を添加せずに単結晶を育成し、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0046】水素無添加条件下において、育成した結晶には、 10^6 cm^{-3} 程度のボイドが検出された。

【0047】また、前記結晶成長速度Vを1.0mm/min、アルゴン流量40リットル/分、水素流量0.4リットル/分の条件下において、結晶の育成を行い、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0048】前記水素添加条件下において育成した結晶には、水素無添加条件下で育成した結晶と同様に、 10^6 cm^{-3} 程度のボイドが検出された。

【0049】本例によって、V/G値を臨界値以上とな

るように、成長速度Vを設定して結晶成長を行うと、水素無添加条件下及び水素添加条件下においても同様に、ボイドの発生が確認された。

【0050】このように、V/G値を臨界値以下に設定し、結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、不活性ガス中に水素ガスを添加した条件で結晶育成を行うと、成長した結晶中に、ボイド及び転位クラスタのない高品質なシリコン単結晶を得ることができる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、チョクラスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気で行うとともに、単結晶の成長速度Vと、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配Gとの比V/Gは、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下に設定し、結晶中の水素濃度が、 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ となるように水素を不活性ガス雰囲気中に添加することにより育成されたシリコン単結晶及び前記条件下において製造するシリコン単結晶の製造方法である。

【0052】このように、V/G値を臨界値以下とすることにより、ボイドの発生抑制するとともに、不活性ガス雰囲気中に添加された水素が育成された結晶中に取り込まれ、格子間シリコン原子の拡散を抑制し、格子間シリコン原子の凝集が起きずに、転位クラスタの発生をなくすることができる。

【0053】従って、本発明の方法によれば、ボイド及び転位クラスタの発生のない無欠陥結晶を育成することができ、シリコン単結晶の高品質化を図ることができる。

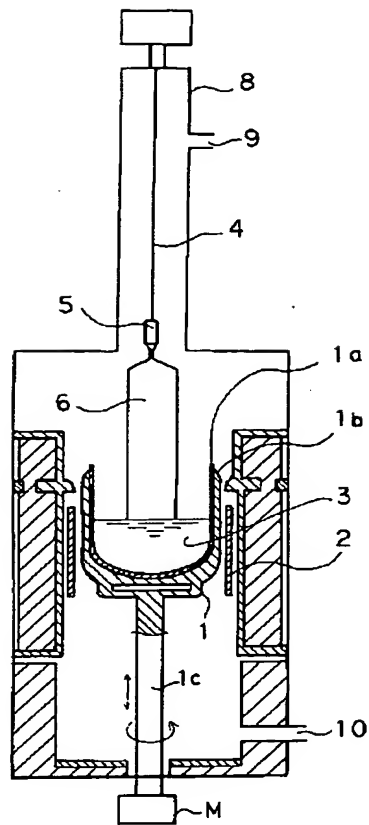
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係り、CZ法による単結晶の育成に用いられている単結晶育成装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 ルツボ
- 1a 内層保持容器
- 1b 外層保持容器
- 1c 支持軸
- 2 ヒーター
- 3 熔融液
- 4 引き上げ軸
- 5 種結晶
- 6 単結晶
- 9 雰囲気ガスの供給口
- 10 雰囲気ガスの排出口
- M モータ

【図1】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-151597
(P2001-151597A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 3 0 B 29/06	5 0 2	C 3 0 B 29/06	5 0 2 H 4 G 0 7 7
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	P 4 M 1 0 6
21/322		21/322	Y 5 F 0 5 3
// H 0 1 L 21/66		21/66	N

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-335326

(22) 出願日 平成11年11月26日(1999. 11. 26)

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(72) 発明者 古川 純

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社シリコン研究センター
内

(72) 発明者 降屋 久

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(74) 代理人 100085372

弁理士 須田 正義

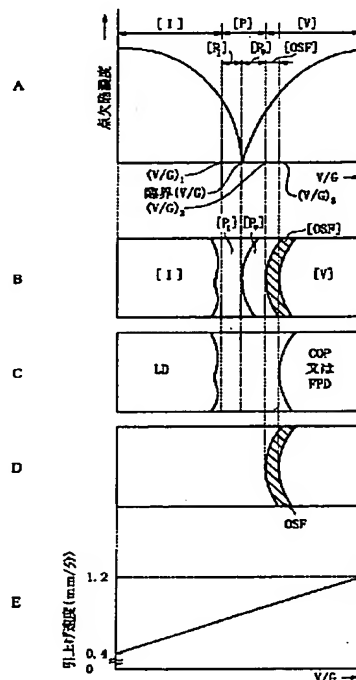
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 点欠陥の凝集体が存在しないことに加えて、酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM) 以上であってもIG効果が得られる。

【解決手段】 格子間シリコン型点欠陥が支配的に存在する領域 [I] に隣接しかつ点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域 [P] に属し侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン濃度未満の領域を [P₁] とし、空孔型点欠陥が支配的に存在する領域 [V] に隣接しかつ前記領域 [P] に属しCOP又はFPDを形成し得る空孔濃度以下の領域を [P₂] とするとき、すくなくとも領域 [P₁] 又は領域 [P₂] のいずれかからなりかつ酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM) 以上であるインゴットを引上げ、このインゴットから切出されたウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900~1200℃まで5~50℃/分の速度で加熱し、5~120分間保持する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン単結晶インゴット内での格子間シリコン型点欠陥が支配的に存在する領域を〔I〕とし、空孔型点欠陥が支配的に存在する領域を〔V〕とし、格子間シリコン型点欠陥の凝集体及び空孔型点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域を〔P〕とするとき、

前記パーフェクト領域〔P〕からなるインゴットから切出された点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハの製造方法において、

前記領域〔I〕に隣接しかつ前記パーフェクト領域

〔P〕に属し侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン濃度未満の領域を〔P₁〕とし、前記領域〔V〕に隣接しかつ前記パーフェクト領域〔P〕に属しCOP又はFPDを形成し得る空孔濃度以下の領域を〔P₂〕とするとき、

前記領域〔P₁〕又は領域〔P₂〕のいずれか一方又は双方からなりかつ酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM) 以上であるシリコン単結晶インゴットを引上げ、

前記インゴットから切出されたシリコンウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900～1200℃まで5～50℃/分の昇温速度で加熱し、5～120分間保持する第1段熱処理を行うことを特徴とする点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハの製造方法。

【請求項2】 領域〔P₁〕からなるシリコン単結晶インゴットから切出されたシリコンウェーハを第1段熱処理した後、このシリコンウェーハを窒素又は酸化性雰囲気下で室温から500～800℃の炉内に導入して750～1100℃まで10～50℃/分の昇温速度で加熱し、4～48時間保持する第2段熱処理を行う請求項1記載のシリコンウェーハの製造方法。

【請求項3】 領域〔P₁〕又は領域〔P₂〕と領域〔P₂〕の混合領域からなるシリコン単結晶インゴットから切出されたシリコンウェーハを第1段熱処理した後、このシリコンウェーハを窒素又は酸化性雰囲気下で室温から400～700℃の炉内に導入して800～1100℃まで0.5～10℃/分の昇温速度で加熱し、0.5～40時間保持する第2段熱処理を行う請求項1記載のシリコンウェーハの製造方法。

【請求項4】 シリコン単結晶インゴット内での格子間シリコン型点欠陥が支配的に存在する領域を〔I〕とし、空孔型点欠陥が支配的に存在する領域を〔V〕とし、格子間シリコン型点欠陥の凝集体及び空孔型点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域を〔P〕とし、前記領域〔V〕に属し前記インゴットをシリコンウェーハの状態に熱酸化処理をした際に発生するOSFの領域を〔OSF〕とするとき、

前記領域〔OSF〕を含むパーフェクト領域〔P〕からなるインゴットから切出された点欠陥の凝集体が存在し

ないシリコンウェーハの製造方法において、

前記領域〔I〕に隣接しかつ前記パーフェクト領域

〔P〕に属し侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン濃度未満の領域を〔P₁〕とし、前記領域〔V〕に隣接しかつ前記パーフェクト領域〔P〕に属しCOP又はFPDを形成し得る空孔濃度以下の領域を〔P₂〕とするとき、

前記領域〔OSF〕及び前記領域〔P₁〕の混合領域からなりかつ酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM) 以上であるシリコン単結晶インゴットを引上げ、

前記インゴットから切出されたシリコンウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900～1200℃まで5～50℃/分の昇温速度で加熱し、5～120分間保持する第1段熱処理を行うことを特徴とする点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハの製造方法。

【請求項5】 領域〔OSF〕及び領域〔P₁〕の混合領域からなるシリコン単結晶インゴットから切出されたシリコンウェーハを第1段熱処理した後、このシリコンウェーハを窒素又は酸化性雰囲気下で室温から500～800℃の炉内に導入して750～1100℃まで10～50℃/分の昇温速度で加熱し、4～48時間保持する第2段熱処理を行う請求項4記載のシリコンウェーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チョクラルスキー法（以下、CZ法という。）により点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハを製造する方法に関する。更に詳しくは、イントリンシックゲッタリング（以下、IG）源を有する半導体集積回路用のシリコンウェーハの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路を製造する工程において、歩留りを低下させる原因として酸化誘起積層欠陥（Oxidation Induced Stacking Fault、以下、OSFという。）の核となる酸素析出物の微小欠陥や、結晶に起因したパーティクル（Crystal Originated Particle、以下、COPという。）や、或いは侵入型転位（Interstitial-type Large Dislocation、以下、LDという。）の存在が挙げられている。OSFは、結晶成長時にその核となる微小欠陥が導入され、半導体デバイスを製造する際の熱酸化工程等で顕在化し、作製したデバイスのリーク電流の増加等の不良原因になる。またCOPは、鏡面研磨後のシリコンウェーハをアンモニアと過酸化水素の混合液で洗浄したときにウェーハ表面に出現する結晶に起因したピットである。このウェーハをパーティクルカウンタで測定すると、このピットも本来のパーティクルとともに光散乱欠陥として検出される。このCOPは電気的特性、例えば酸化膜の経時絶縁破壊特性

(Time Dependent dielectric Breakdown、TDD B)、酸化膜耐圧特性 (Time Zero Dielectric Breakdown、TZDB) 等を劣化させる原因となる。また COP がウェーハ表面に存在するとデバイスの配線工程において段差を生じ、断線の原因となり得る。そして素子分離部分においてもリーク等の原因となり、製品の歩留りを低くする。更に LD は、転位クラスタとも呼ばれたり、或いはこの欠陥を生じたシリコンウェーハをフッ酸を主成分とする選択エッチング液に浸漬するとピットを生じることから転位ピットとも呼ばれる。この LD も、電気

的特性、例えばリーク特性、アイソレーション特性等を劣化させる原因となる。
【0003】以上のことから、半導体集積回路を製造するために用いられるシリコンウェーハから OSF、COP 及び LD を減少させることが必要となっている。この OSF、COP 及び LD を有しない無欠陥のシリコンウェーハが特開平 11-1393 号公報に開示されている。この無欠陥のシリコンウェーハは、シリコン単結晶インゴット内での空孔型点欠陥の凝集体及び格子間シリ

コン型点欠陥の凝集体がそれぞれ存在しないパーフェクト領域を [P] とするとき、パーフェクト領域 [P] からなるインゴットから切出されたシリコンウェーハである。パーフェクト領域 [P] は、格子間シリコン型点欠陥が支配的に存在する領域 [I] と、シリコン単結晶インゴット内で空孔型点欠陥が支配的に存在する領域

[V] との間に介在する。このパーフェクト領域 [P] からなるシリコンウェーハは、インゴットの引上げ速度を V (mm/分) とし、シリコン融液とインゴットとの

界面近傍におけるインゴット鉛直方向の温度勾配を G (°C/mm) とするとき、熱酸化处理をした際にリング

状に発生する OSF がウェーハ中心部で消滅するように、 V/G (mm²/分・°C) の値を決めて作られる。

【0004】一方、半導体デバイスメーカーの中には、OSF、COP 及び LD を有しない上に、デバイス工程で生じる金属汚染をゲッタリングする能力を有するシリコンウェーハを求める場合がある。ゲッタリング能力が十分に備わっていないウェーハでは、デバイス工程で金属により汚染されると、接合リークや、金属不純物によるトラップ準位によるデバイスの動作不良等を生じ、これにより製品の歩留りが低下する。上記パーフェクト領域 [P] からなるインゴットから切出されたシリコンウェーハは、OSF、COP 及び LD を有しないけれども、デバイス工程の熱処理において、必ずしもウェーハ面内で均一に酸素析出が起らず、これにより IG 効果が十分に得られない場合がある。またパーフェクト領域 [P] からなるシリコンウェーハを作り出す V/G 値は、温度勾配 G が一定である場合、インゴットの引上げ速度 V に比例し、狭い範囲に制御された比較的低い速度でインゴットを引上げることが要求されるが、この要求を確実に充足することは技術的に必ずしも容易ではな

く、インゴットの生産性も高くない。

【0005】この点を解決するために、上記 V/G の値をたて軸、結晶中心から結晶周辺までの距離 D をよこ軸とした欠陥分布図において、OSF リングの外側の N 領域 (本発明の [P] 領域に相当) のうち、酸素析出の多い N_2 (V) 領域 (本発明の [P₁] 領域に相当) で引上げるか、OSF リング領域を含む OSF リング内外の N_1 (V) 領域と N_2 (V) 領域でシリコン単結晶を引上げる方法が提案されている (特開平 11-15799

6)。この方法によれば、制御し易い製造条件の下で、領域 [I] 及び領域 [V] のいずれも存在しない、結晶全面にわたって極低欠陥密度であるとともに、酸素析出によるゲッタリング (IG) 能力のあるシリコンウェーハを、高生産性を維持しながら製造することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 11-157996 号公報に記載されたシリコン単結晶の製造方法では、シリコンウェーハの状態での OSF 熱酸化处理をした際に OSF 核の成長を阻害するために、成長結晶内の酸素濃度を 24 ppm (ASTM' 79 値) [約 1.2×10^{18} atoms/cm³ (旧 ASTM) に相当] 未満に抑えたシリコンウェーハを用いるか、或いは成長結晶中の 1050°C から 850°C までの温度域を通過する時間を 140 分以下となるように熱履歴を制御しなければならない制約があった。

【0007】本発明の目的は、領域 [P₁] 又は領域 [P₁] のいずれか一方又は双方からなる酸素濃度が 1.2×10^{18} atoms/cm³ (旧 ASTM) 以上のインゴットから切出されたシリコンウェーハであっても、IG 効果が得られ、かつ点欠陥の凝集体の存在しないシリコンウェーハの製造方法を提供することにある。本発明の別の目的は、領域 [OSF] 及び領域 [P₁] の混合領域からなる酸素濃度が 1.2×10^{18} atoms/cm³ (旧 ASTM) 以上のインゴットから切出されたシリコンウェーハであっても、ウェーハ面内で均一な IG 効果が得られ、かつ点欠陥の凝集体の存在しないシリコンウェーハの製造方法を提供することにある。本発明の更に別の目的は、酸素ドナーキラー処理を要することなく、かつ点欠陥の凝集体の存在しないシリコンウェーハの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項 1 に係る発明は、シリコン単結晶インゴット内での格子間シリコン型点欠陥が支配的に存在する領域を [I] とし、空孔型点欠陥が支配的に存在する領域を [V] とし、格子間シリコン型点欠陥の凝集体及び空孔型点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域を [P] とするとき、パーフェクト領域 [P] からなるインゴットから切出された点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハの製造方法の改良である。その特徴ある構成は、上記領域 [I] に隣接し

かつ上記パーフェクト領域[P]に属し侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン濃度未満の領域を

[P_i]とし、上記領域[V]に隣接しかつ上記パーフェクト領域[P]に属しCOP又はFPDを形成し得る空孔濃度以下の領域を[P_i]とすると、上記領域[P_i]又は領域[P_i]のいずれか一方又は双方からなりかつ酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM)以上であるシリコン単結晶インゴットを引上げ、このインゴットから切出されたシリコンウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900～1200℃まで5～50℃/分の昇温速度で加熱し、5～120分間保持する第1段熱処理を行うことにある。

【0009】請求項4に係る発明は、上記領域[V]に属しかつシリコン単結晶インゴットをシリコンウェーハの状態に熱酸化処理をした際に発生するOSFの領域を[OSF]とすると、領域[OSF]を含むパーフェクト領域[P]からなるインゴットから切出された点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハの製造方法の改良である。その特徴ある構成は、上記領域[OSF]及び上記領域[P_i]からなりかつ酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM)以上であるシリコン単結晶インゴットを引上げ、このインゴットから切出されたシリコンウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900～1200℃まで5～50℃/分の昇温速度で加熱し、5～120分間保持する第1段熱処理を行うことにある。

【0010】請求項1又は請求項4に係る発明では、インゴットの酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM)以上あっても、シリコンウェーハが領域[P_i]又は領域[P_i]のいずれか一方又は双方からなるか、或いは領域[OSF]及び領域[P_i]からなるときに、このインゴットから切出されたシリコンウェーハを上記条件で熱処理すると、ウェーハ内の酸素の外方拡散効果により結晶成長時に導入された酸素析出核やOSF核がウェーハの表面近傍で収縮又は消失し、これによりウェーハ表面にデヌードゾーン(Denuded Zone、以下、DZ層という。)が形成される。またウェーハ表面近傍より内部のウェーハでは酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM)以上であるため、所定密度以上の酸素析出物(Bulk Micro Defect、以下、BMDという。)が発生し、IG効果を有するようになる。

【0011】請求項2又は請求項5に係る発明では、請求項1又は請求項4記載の第1段熱処理を行った後、このシリコンウェーハを窒素又は酸化性雰囲気下で室温から500～800℃の炉内に導入して750～1100℃まで10～50℃/分の昇温速度で加熱し、4～48時間保持する第2段熱処理を行う方法である。また請求項3に係る発明では、請求項1記載の第1段熱処理を行

った後、このシリコンウェーハを窒素又は酸化性雰囲気下で室温から400～700℃の炉内に導入して800～1100℃まで0.5～10℃/分の昇温速度で加熱し、0.5～40時間保持する第2段熱処理を行う方法である。上記条件で第2段熱処理を行うことにより、第1段熱処理で形成したウェーハのBMD密度が増大し、ウェーハ面内のBMD密度の分布が均一化するようになる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のシリコンウェーハは、CZ法によりホットゾーン炉内のシリコン融液からインゴットをボロンコフ(Voronkov)の理論に基づいた所定の引上げ速度プロファイルで引上げた後、このインゴットをスライスして作製される。一般的に、CZ法によりホットゾーン炉内のシリコン融液からシリコン単結晶のインゴットを引上げたときには、シリコン単結晶における欠陥として、点欠陥(point defect)と点欠陥の凝集体(agglomerates: 三次元欠陥)が発生する。点欠陥は空孔型点欠陥と格子間シリコン型点欠陥という二つの一般的な形態がある。空孔型点欠陥は一つのシリコン原子がシリコン結晶格子で正常的な位置の一つから離脱したものである。このような空孔が空孔型点欠陥になる。一方、原子がシリコン結晶の格子点以外の位置(インターstitialサイト)で発見されるとこれが格子間シリコン点欠陥になる。

【0013】点欠陥は一般的にシリコン融液(熔融シリコン)とインゴット(固状シリコン)の間の接触面で導入される。しかし、インゴットを継続的に引上げることによって接触面であった部分は引上げとともに冷却し始める。冷却の間、空孔型点欠陥又は格子間シリコン型点欠陥は拡散により互いに合併して、空孔型点欠陥の凝集体(vacancy agglomerates)又は格子間シリコン型点欠陥の凝集体(interstitial agglomerates)が形成される。言い換えれば、凝集体は点欠陥の合併に起因して発生する三次元構造である。空孔型点欠陥の凝集体は前述したCOPの他に、LSTD(Laser Scattering Tomograph Defects)又はFPD(Flow Pattern Defects)と呼ばれる欠陥を含み、格子間シリコン型点欠陥の凝集体は前述したLDと呼ばれる欠陥を含む。FPDとは、インゴットをスライスして作製されたシリコンウェーハを30分間無攪拌にてセコエッチング(Secco etching、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:50%HF:純水=44g:2000cc:1000cc)の混合液によるエッチング)したときに現れる特異なフローパターンを呈する痕跡の源であり、LSTDとは、シリコン単結晶内に赤外線を照射したときにシリコンとは異なる屈折率を有し散乱光を発生する源である。

【0014】ボロンコフの理論は、欠陥の数が少ない高純度インゴットを成長させるために、インゴットの引上げ速度をV(mm/分)、インゴットとシリコン融液の界面近傍のインゴット中の温度勾配をG(℃/mm)と

10

20

30

40

50

するときに、 V/G ($\text{mm}^2/\text{分} \cdot ^\circ\text{C}$) を制御することである。この理論では、図1Aに示すように、 V/G をよこ軸にとり、空孔型点欠陥濃度と格子間シリコン型点欠陥濃度を同一のたて軸にとって、 V/G と点欠陥濃度との関係を図式的に表現し、空孔領域と格子間シリコン領域の境界が V/G によって決定されることを説明している。より詳しくは、 V/G 比が臨界点以上では空孔型点欠陥濃度が優勢なインゴットが形成される反面、 V/G 比が臨界点以下では格子間シリコン型点欠陥濃度が優勢なインゴットが形成される。図1Aにおいて、[I]は格子間シリコン型点欠陥が支配的であって、格子間シリコン型点欠陥が存在する領域 ($(V/G)_1$ 以下)を示し、[V]はインゴット内での空孔型点欠陥が支配的であって、空孔型点欠陥の凝集体が存在する領域 ($(V/G)_2$ 以上)を示し、[P]は空孔型点欠陥の凝集体及び格子間シリコン型点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域 ($(V/G)_1 \sim (V/G)_2$)を示す。領域[P]に隣接する領域[V]にはOSF核を形成する領域[OSF] ($(V/G)_2 \sim (V/G)_3$)が存在する。

【0015】このパーフェクト領域[P]は更に領域[P₁]と領域[P₂]に分類される。[P₁]は V/G 比が上記(V/G)₁から臨界点までの領域であり、

[P₂]は V/G 比が臨界点から上記(V/G)₂までの領域である。即ち、[P₁]は領域[I]に隣接し、かつ侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン型点欠陥濃度未満の格子間シリコン型点欠陥濃度を有する領域であり、[P₂]は領域[V]に隣接し、かつOSFを形成し得る最低の空孔型点欠陥濃度未満の空孔型点欠陥濃度を有する領域である。

【0016】本願請求項1又は3に係る発明の所定の引上げ速度プロファイルは、インゴットがホットゾーン炉内のシリコン溶融物から上げられる時、温度勾配に対する引上げ速度の比(V/G)が格子間シリコン型点欠陥の凝集体の発生を防止する(V/G)₁以上であって、空孔型点欠陥の凝集体をインゴットの中央にある空孔型点欠陥が支配的に存在する領域内に制限する(V/G)₂以下に維持されるように決められる。また本願請求項2に係る発明の所定の引上げ速度プロファイルは、 V/G が臨界点以上であって、(V/G)₂以下に維持されるように決められる。また本願請求項4に係る発明の所定の引上げ速度プロファイルは、 V/G が臨界点以上であって、(V/G)₃以下に維持されるように決められる。

【0017】この引上げ速度のプロファイルは、実験的に基準インゴットを軸方向にスライスすることで、又はこれらの技術を組合わせることで、シミュレーションによって上記ボロンコフの理論に基づき決定される。即ち、この決定は、シミュレーションの後に、軸方向にスライスしたインゴットを横断方向にスライスしてウェーハ状態で確認し、更にシミュレーションを繰り返すことによりなされる。シミュレーションのために複数種類の

引上げ速度が所定の範囲で決められ、複数個の基準インゴットが成長される。即ち、図1Eに示すように引上げ速度を1.2mm/分から0.4mm/分まで徐々に低下させて V/G を連続的に低下させたときのインゴットの断面図を図1B、図1C及び図1Dにそれぞれ示す。各図の横軸はそれぞれ図1Aの横軸(V/G)に対応して描かれている。図1Bは上記インゴットをN₂雰囲気下、1000℃、40時間熱処理した後のX線トポグラフによる概念図である。この図では引上げ速度を低下させるに従って領域[V]、領域[OSF]、領域[P₁]、領域[P₂]及び領域[I]が現れる。図1Cは引上げ直後(as-grownの状態)の上記インゴットを30分間セコエッチングしたときの結晶の欠陥分布図である。この図では上記[V]に相当する領域にCOP、FPDが現れ、上記[I]に相当する領域にLDが現れる。更に図1Dは上記インゴットを湿潤O₂雰囲気下、1100℃、1時間熱処理した後、2分間セコエッチングしたときの結晶の欠陥分布図である。この図ではOSFが現れる。

【0018】図1Bに対応する図2において、4カ所でインゴットをスライスしたときのシリコンウェーハW₁、W₂、W₃及びW₄をそれぞれ図3A、図3B、図3C及び図3Dに示す。ウェーハW₁は中心部にOSF核を形成する領域[OSF]が、その周囲に領域[P₁]が存在する。ウェーハW₂はすべてが領域[P₁]である。ウェーハW₃は中心部に領域[P₂]が、その周囲に領域[P₁]が存在する。ウェーハW₄はすべてが領域[P₁]である。なお、COPやLDなどの点欠陥の凝集体は検出方法によって検出感度、検出下限値が異なる値を示すことがある。そのため、本明細書において、「点欠陥の凝集体が存在しない」の意味は、鏡面加工されたシリコン単結晶を無攪拌セコエッチングを施した後、光学顕微鏡により、観察面積とエッチング取り代との積を検査体積として観察した際に、フローパターン(空孔型点欠陥)及び転位クラスタ(格子間シリコン型点欠陥)の各凝集体が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ の検査体積に対して1個欠陥が検出された場合を検出下限値(1×10^3 個/ cm^3)とするとき、点欠陥の凝集体の数が上記検出下限値以下であることをいう。

【0019】本発明のシリコンウェーハは上述したウェーハW₁、W₂、W₃及びW₄のいずれかであって、かつ初期の酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM)以上であることが必要である。このためにシリコンウェーハに切出される前のインゴットはその酸素濃度が $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (旧ASTM)以上である。これは第1段熱処理により上記ウェーハW₁~W₄に所望の密度以上のBMDを発生させてウェーハW₁~W₄をIGウェーハにするためである。

【0020】次に上記シリコンウェーハの第1段熱処理及び第2段熱処理について説明する。

(a) 第1段熱処理

上記ウェーハ $W_1 \sim W_4$ の第1段熱処理(請求項4及び請求項1)は、ウェーハ $W_1 \sim W_4$ を水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900～1200℃まで5～50℃/分の昇温速度で加熱し、5～120分間保持することにより行われる。熱処理雰囲気を非酸化性の水素又はアルゴンガス雰囲気にするのは、ウェーハ内の酸素の外方拡散効果により結晶成長時に導入された酸素析出核又はOSF核をウェーハ表面近傍で収縮又は消失させて、ウェーハ表面において深さ方向にDZ層(幅約1～5 μ m)を形成するためである。昇温速度が50℃/分を越え、かつ保持温度が900℃未満又は保持時間が5分未満の場合には、酸素の外方拡散効果が低いために結晶成長時に導入された酸素析出核又はOSF核が収縮せず、ウェーハ表面において深さ方向にDZ層を十分に形成できない。またウェーハ内部においてIG効果を奏するのに必要なBMD密度が得られない。一方、昇温速度が5℃/分未満で、かつ保持温度が1200℃を越える場合には、炉やボード材の熱的耐久性や熱処理の生産性が低下する。第1段熱処理は、室温から1000～1200℃まで10～40℃/分の昇温速度で加熱し、10～60分間保持することが好ましい。

【0021】(b) 第2段熱処理

第1段熱処理を行ったウェーハ $W_1 \sim W_4$ は第2段熱処理を行うことが、BMD密度が増大し、IG効果がより高められるため、好ましい。上記ウェーハ W_1 及び W_2 の第2段熱処理(請求項5及び請求項2)は、ウェーハ W_1 及び W_2 を窒素又は酸化性雰囲気下で室温から500～800℃の炉内に導入して750～1100℃まで10～50℃/分の昇温速度で加熱し、4～48時間保持することにより行われる。熱処理雰囲気を窒素又は酸化性雰囲気にするのは、第1段熱処理で形成されたBMD密度をより高めるためである。昇温速度が50℃/分を越え、かつ保持温度が750℃未満又は保持時間が4時間未満の場合には、BMDを十分に高くすることが困難になる。一方、昇温速度が10℃/分未満で、かつ保持温度が1100℃を越えるか、又は保持時間が48時間を越える場合には、熱処理の生産性が低下する。この場合の第2段熱処理は、室温から600～800℃の炉内に導入して800～1000℃まで10～40℃/分の昇温速度で加熱し、6～40時間保持することが好ましい。

【0022】上記ウェーハ W_3 及び W_4 の第2段熱処理

(請求項3)は、ウェーハ W_3 及び W_4 を第1段熱処理した後、このシリコンウェーハを窒素又は酸化性雰囲気下で室温から400～700℃の炉内に導入して800～1100℃まで0.5～10℃/分の昇温速度で加熱し、0.5～40時間保持することにより行われる。熱処理雰囲気を窒素又は酸化性雰囲気にするのは、上記と同じ理由である。昇温速度が10℃/分を越え、かつ保

持温度が800℃未満又は保持時間が0.5時間未満の場合には、ウェーハ面内で均一にBMDを形成することが困難になる。一方、昇温速度が0.5℃/分未満で、かつ保持温度が1100℃を越えるか、又は保持時間が40時間を越える場合には、熱処理の生産性が低下する。この場合の第2段熱処理は、室温から300～600℃の炉内に導入して900～1000℃まで1～3℃/分の昇温速度で加熱し、1～12時間保持することが好ましい。第1段熱処理を行うことにより、ウェーハプロセスのうちの酸素ドナーキラー処理が不要となる。

【0023】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例1>シリコン単結晶引上げ装置を用いて直径6インチのボロン(B)がドーブされたp型のシリコンインゴットを引上げた。このインゴットは直胴部の長さが600mm、結晶方位が(100)、抵抗率が1～15 Ω cm、酸素濃度が 1.4×10^{18} atoms/cm³(旧ASTM)であった。インゴットは、引上げ時のV/Gを0.24mm²/分℃から0.18mm²/分℃まで連続的に減少させながら、同一条件で2本育成した。そのうちの1本のインゴットは図2に示すように引上げ方向にインゴット中心を切断し、各領域の位置を調べ、別の1本から各領域の位置に対応してシリコンウェーハを切出し、試料とした。この例では試料となるウェーハは、中心部に領域[OSF]を有し、その周囲に領域[P₁]を有する図2及び図3Aに示すウェーハ W_1 である。インゴットから切出し鏡面研磨したこのウェーハ W_1 を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った。

【0024】<実施例2>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ W_1 を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った後、このウェーハ W_1 を窒素雰囲気下で室温から800℃の炉内に導入して1000℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、24時間保持する第2段熱処理を行った。

【0025】<比較例1>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ W_1 であって、第1段熱処理も第2段熱処理も行わないウェーハ W_1 を比較例1とした。

【0026】<比較例2>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ W_1 であって、第1段熱処理を行わずに、実施例2の第2段熱処理のみ行ったウェーハ W_1 を比較例2とした。

【0027】<比較評価1>実施例1と比較例1のウェーハをそれぞれ湿潤酸素雰囲気下で1200℃、60分間加熱して、OSF顕在化熱処理を行った後、セコエッチングを2分間行った。その結果、図4に示すように比

10

20

30

40

50

較例1のウェーハではその中心部にOSFが顕在化したのに対して、実施例1のウェーハでは表面から20 μ mの深さにわたって全面OSFフリーであった。また実施例1、2及び比較例1、2のウェーハをそれぞれ劈開し、更にウェーハ表面をライト(Wright)エッチング液で選択エッチングを行い、光学顕微鏡の観察により、ウェーハ表面から深さ100 μ mにおけるウェーハ中心部からウェーハ周辺部までのウェーハ全面のBMD体積密度を測定した。これらの結果を図5に示す。図5の右端図のよこ軸はウェーハ中心部(0mm)からウェーハ周辺部(± 75 mm)までを表し、たて軸はBMD体積密度を表す。

【0028】図5から明らかなように、比較例1のウェーハからはBMDは検出下限(1×10^6 個/ cm^3)以下であった。実施例1のウェーハではウェーハ全面にわたってIG効果があるとされる 2×10^7 個/ cm^3 以上、好ましくは 10^8 個/ cm^3 台のBMD体積密度が検出された。また実施例2のウェーハではウェーハ全面にわたってこれより2桁大きい 10^{10} 個/ cm^3 台のBMDが検出され、より高いIG効果が得られることが判った。なお、比較例2のウェーハでは実施例2と同様にウェーハ全面にわたって 10^{10} 個/ cm^3 台のBMD体積密度が検出されたが、このウェーハは酸化性雰囲気下で処理するとOSFが顕在化した。更に実施例1、2及び比較例2のウェーハの各表面におけるDZ層の幅を測定したところ、それぞれ5 μ m、5 μ m及び0.5 μ m以下であった。なお、比較例1のウェーハの表面におけるDZ層は検出不能であった。

【0029】<実施例3>実施例1で引上げたインゴットからシリコンウェーハを切出し、試料とした。この例では試料となるウェーハは、中心部に領域[P₁]を有し、その周囲に領域[P₂]を有する図2及び図3Cに示すウェーハW₃である。インゴットから切出し鏡面研磨したこのウェーハW₃を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った。

【0030】<実施例4>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハW₃を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った後、このウェーハW₃を窒素雰囲気下で室温から800℃の炉内に導入して1000℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、24時間保持する第2段熱処理を行った。

【0031】<実施例5>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハW₃を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った後、このウェーハW₃を窒素雰囲気下で室温から500℃の炉内に導入して1000℃まで1℃/分の昇温速度で加熱し、4時間保持する第2段熱処理を行った。

【0032】<比較例3>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハW₃であって、第1段熱処理も第2段熱処理も行わないウェーハW₃を比較例3とした。

<比較例4>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハW₃であって、第1段熱処理を行わずに、実施例4の第2段熱処理のみ行ったウェーハW₃を比較例2とした。

【0033】<比較評価2>実施例3、4、5及び比較例3、4のウェーハをそれぞれ上記比較評価1と同様にしてウェーハ表面から深さ100 μ mにおけるウェーハ中心部からウェーハ周辺部までのウェーハ全面のBMD体積密度を測定した。これらの結果を図6に示す。図6の右端図のよこ軸はウェーハ中心部(0mm)からウェーハ周辺部(± 75 mm)までを表し、たて軸はBMD体積密度を表す。図6から明らかなように、比較例3のウェーハからはBMDは全く検出されなかった。実施例3のウェーハではその周辺部の領域[P₁]に相当する部分のBMD体積密度が 10^8 個/ cm^3 以下であったのに対して、その中心部の領域[P₂]に相当する部分のBMD体積密度はIG効果があるとされる約 10^8 個/ cm^3 であった。また実施例4のウェーハではウェーハ周辺部及び中央部にこれより2桁大きいBMDが検出された。実施例5のウェーハではウェーハ全面にわたって約 10^{11} 個/ cm^3 のBMD体積密度が検出された。このことから、実施例4のウェーハでは中心部に、また実施例5のウェーハではウェーハ全面に、それぞれ実施例3よりIG効果が高くなることが判った。なお、比較例4のウェーハでは実施例4と同様にBMD体積密度が検出されたが、この場合のBMD密度分布はウェーハの径方向で均一性に劣っていた。更に実施例3、4及び5のウェーハの各表面におけるDZ層の幅を測定したところ、いずれも5 μ mであった。なお、比較例3のウェーハの表面におけるDZ層は検出不能であり、比較例4のDZ層はウェーハ中心部で0.5 μ m以下、外周部で検出不能であった。

【0034】<実施例6>実施例1で引上げたインゴットからシリコンウェーハを切出し、試料とした。この例では試料となるウェーハは、全てが領域[P₁]である図2及び図3Dに示すウェーハW₄である。インゴットから切出し鏡面研磨したこのウェーハW₄を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った後、このウェーハW₄を窒素雰囲気下で室温から800℃の炉内に導入して1000℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、24時間保持する第2段熱処理を行った。

【0035】<実施例7>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハW₄を水素雰囲気下で室温から1200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱し、60分間保持する第1段熱処理を行った後、このウェー

ハ₁を窒素雰囲気下で室温から500℃の炉内に導入して1000℃まで1℃/分の昇温速度で加熱し、4時間保持する第2段熱処理を行った。

【0036】<比較例5>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ₁であって、第1段熱処理も第2段熱処理も行わないウェーハ₁を比較例5とした。

<比較例6>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ₁であって、第1段熱処理を行わずに、実施例6の第2段熱処理のみ行ったウェーハ₁を比較例6とした。

【0037】<比較例7>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ₁であって、第1段熱処理を行わずに、実施例7の第2段熱処理のみ行ったウェーハ₁を比較例7とした。

【0038】<比較評価3>実施例6、7及び比較例5、6、7のウェーハをそれぞれ上記比較評価1と同様にしてウェーハ表面から深さ100μmにおけるウェーハ中心部からウェーハ周辺部までのウェーハ全面のBMD体積密度を測定した。これらの結果を図7に示す。図7の右端図のよこ軸はウェーハ中心部(0mm)からウェーハ周辺部(±75mm)までを表し、たて軸はBMD体積密度を表す。図7から明らかなように、比較例5及び6の各ウェーハからはBMDは全く検出されなかった。実施例6のウェーハではウェーハ全面にわたってIG効果があるとされる 2×10^7 個/cm³のBMD体積密度となった。また実施例7のウェーハではウェーハ全面にわたってこれより3桁大きい 10^{10} 個/cm³台のBMD体積密度が検出され、より高いIG効果が得られることが判った。なお、比較例7のウェーハでは 10^9 個/cm³台のBMD体積密度が検出されたが、酸化性雰囲気下で熱処理するとOSFが顕在化した。更に実施例6及び7のウェーハの各表面におけるDZ層の幅を測定したところ、いずれも5μmであった。なお、比較例5及び6のウェーハの各表面におけるDZ層は検出不能であり、比較例7のDZ層はウェーハ中心部で0.5μm以下、外周部で検出不能であった。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本願請求項1に係る発明によれば、領域[P_r]又は領域[P_i]のいずれか一方又は双方からなりかつ酸素濃度が 1.2×10^{18} atoms/cm³(旧ASTM)以上であるシリコンウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900~1200℃まで5~50℃/分の昇温速度で加熱し、5~60分間保持する第1段熱処理を行うことにより、点欠陥の凝集体が存在しないことに加えて、成長結晶内の酸素濃度を24ppma(ASTM'79値)

[約 1.2×10^{18} atoms/cm³(旧ASTM)

に相当]未満に抑えなくても、IG効果が得られる。本願請求項4に係る発明によれば、領域[OSF]及び領域[P_i]の混合領域からなる酸素濃度が 1.2×10^{18} atoms/cm³(旧ASTM)以上であるシリコンウェーハを水素又はアルゴンガス雰囲気下で室温から900~1200℃まで5~50℃/分の昇温速度で加熱し、5~60分間保持する第1段熱処理を行うことにより、点欠陥の凝集体が存在しないことに加えて、成長結晶内の酸素濃度を24ppma(ASTM'79値)

10 [約 1.2×10^{18} atoms/cm³(旧ASTM)に相当]未満に抑えなくても、ウェーハ面内で均一なIG効果が得られる。特に従来OSFが形成される領域であっても、OSFフリーとなることから、IG能力のあるシリコンウェーハを高い生産性で製造することができる。本願請求項1又は4に係る第1段熱処理を行うことにより、従来行われていた酸素ドナーキラー処理が不要となり、更に本願請求項2、3又は5に係る第2段熱処理を行うことにより、IG効果のより一層高いウェーハが得られる利点がある。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】A ボロンコフの理論に基づいた、V/G比が臨界点以上では空孔豊富インゴットが形成され、V/G比が臨界点以下では格子間シリコン豊富インゴットが形成されることを示す図。

B インゴットをN₂雰囲気下、1000℃、40時間熱処理した後のX線トポグラフによる概念図。

C 引上げ直後(as-grownの状態)のインゴットをセコエッチングしたときの結晶の欠陥分布図。

30 D インゴットを湿潤O₂雰囲気下熱処理した後セコエッチングしたときの結晶の欠陥分布図。

E インゴットの引上げ速度の変化状況を示す図。

【図2】図1Bに対応する図。

【図3】A 図2のW₁に相当するウェーハの平面図。

B 図2のW₂に相当するウェーハの平面図。

C 図2のW₃に相当するウェーハの平面図。

D 図2のW₄に相当するウェーハの平面図。

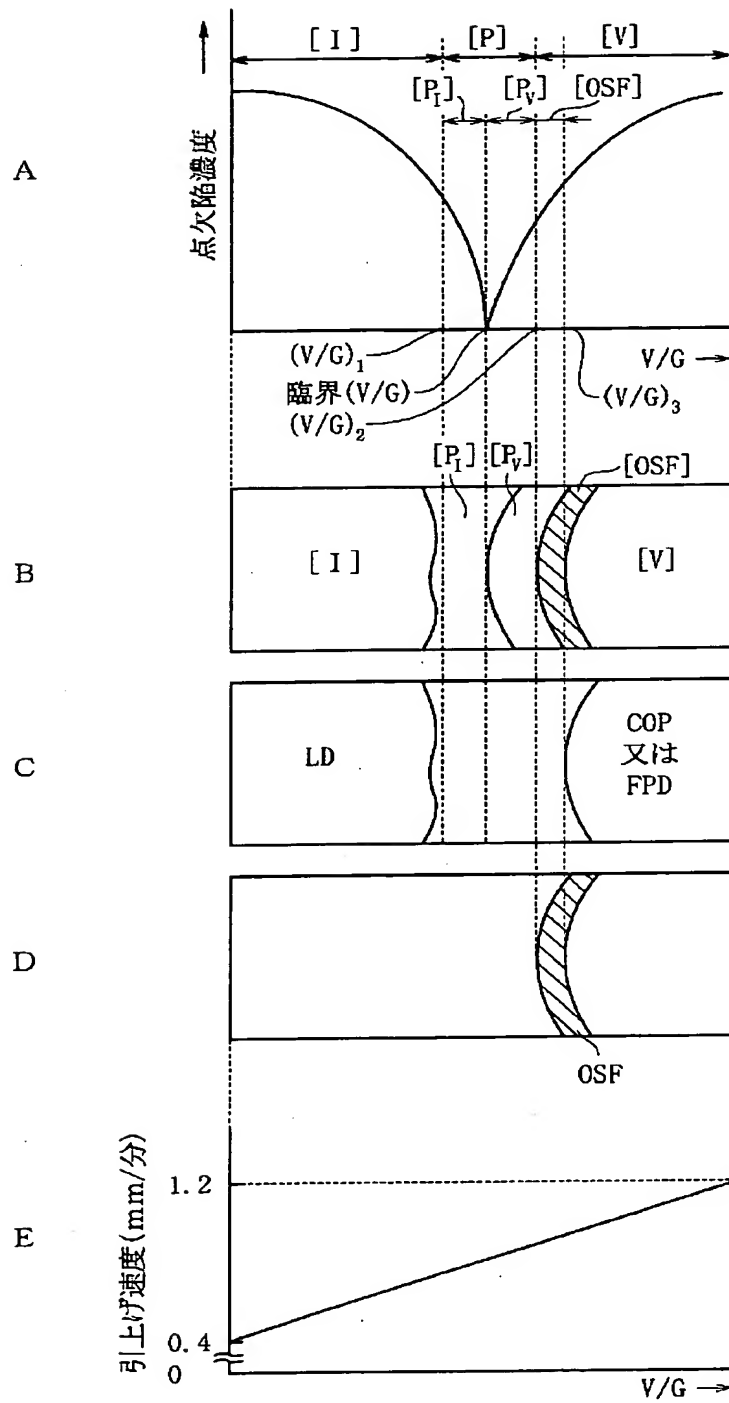
【図4】実施例1及び比較例1の各ウェーハW₁の熱処理方法及びOSF顕在化処理結果を示す図。

40 【図5】実施例1、2及び比較例1、2の各ウェーハW₁の熱処理方法及び各ウェーハW₁におけるBMDの発生状況を示す図。

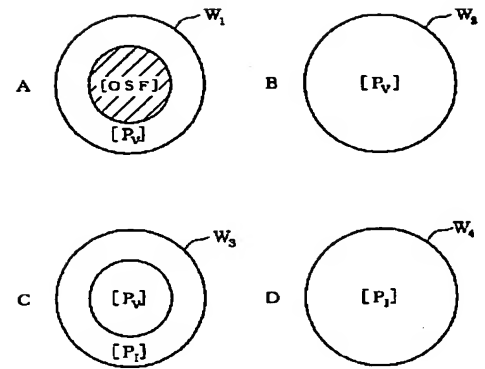
【図6】実施例3、4、5及び比較例3、4の各ウェーハW₃の熱処理方法及び各ウェーハW₃におけるBMDの発生状況を示す図。

【図7】実施例6、7及び比較例5、6、7の各ウェーハW₄の熱処理方法及び各ウェーハW₄におけるBMDの発生状況を示す図。

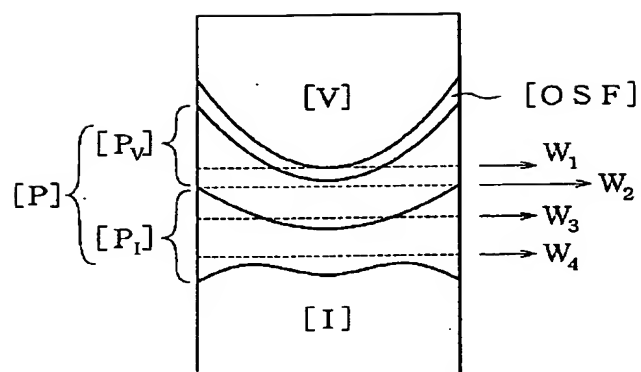
【図1】



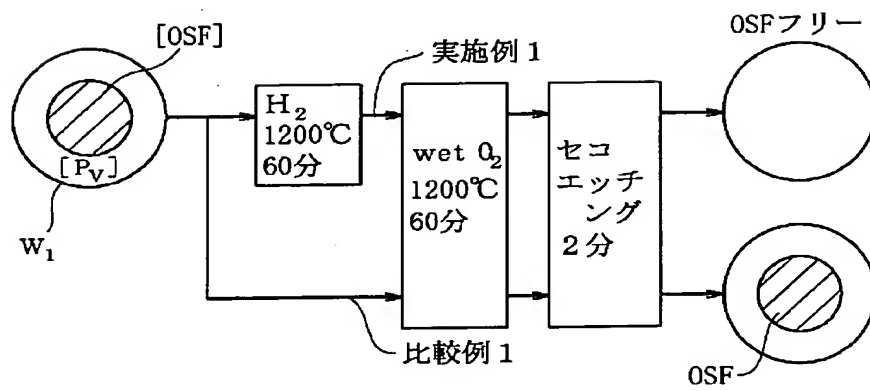
【図3】



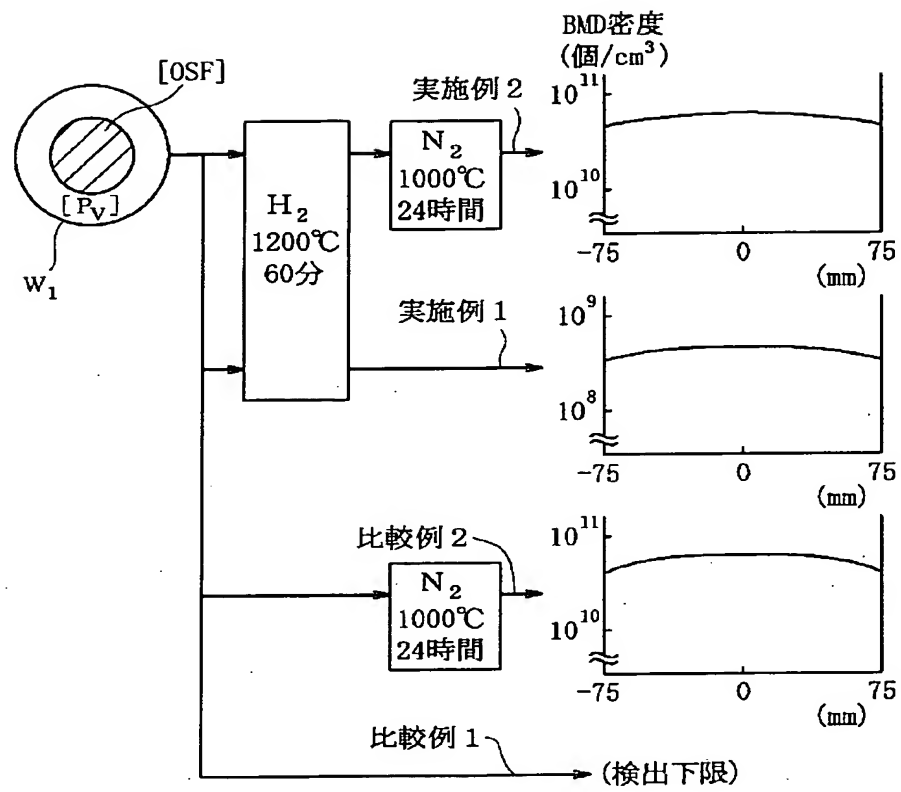
【図2】



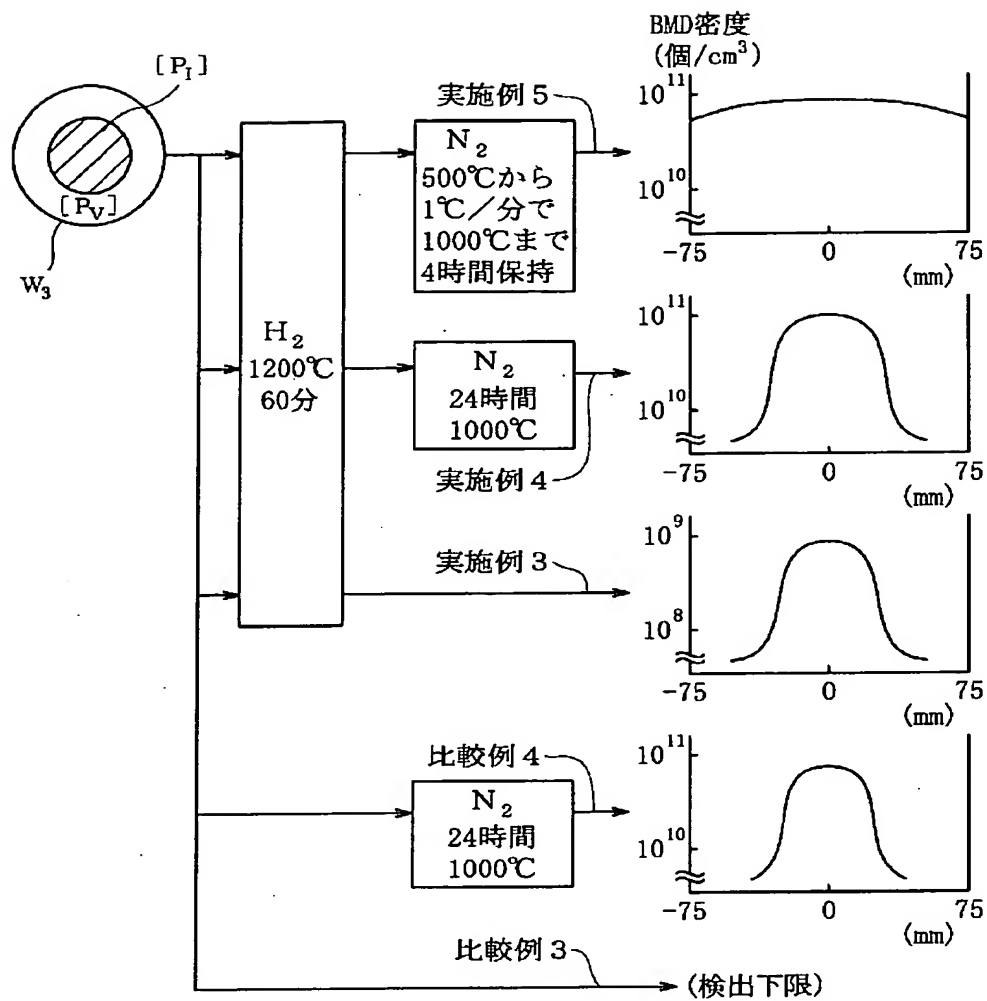
【図4】



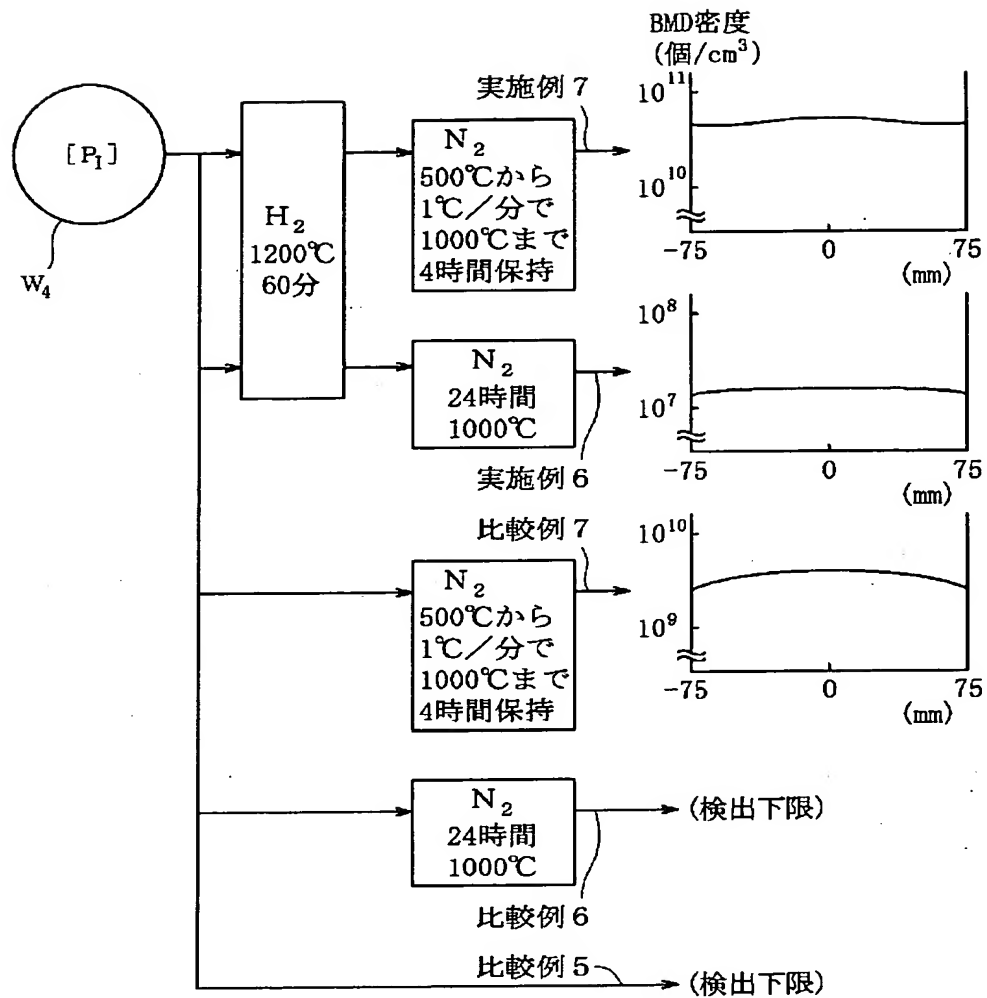
【図5】



【図6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成12年7月26日(2000. 7. 2

6)

【手続補正1】

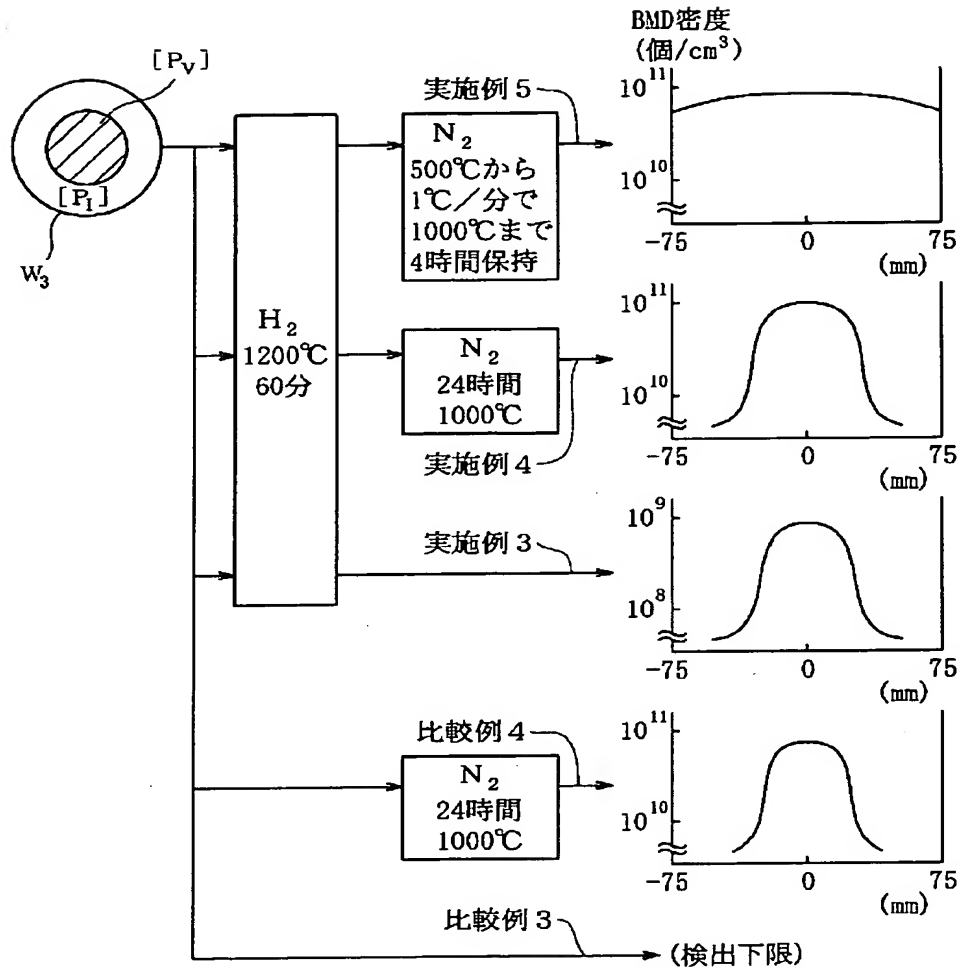
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成12年9月4日(2000.9.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】<比較例3>実施例1と同じインゴットか

ら切出し鏡面研磨したウェーハ W_3 であって、第1段熱処理も第2段熱処理も行わないウェーハ W_3 を比較例3とした。

<比較例4>実施例1と同じインゴットから切出し鏡面研磨したウェーハ W_3 であって、第1段熱処理を行わずに、実施例4の第2段熱処理のみ行ったウェーハ W_3 を比較例4とした。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 英夫
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社シリコン研究センター
内

(72)発明者 中田 裕二
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社シリコン研究センター
内

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB01 AB02 CF10 FE12
4M106 AA01 AA13 CB03 CB19 CB20
CB30 DH55 DH56 DJ18 DJ20
DJ38
5F053 AA12 AA44 DD01 FF04 GG01
PP03 RR03